

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 janvier 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/06154 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01B 3/38

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02184

(22) Date de dépôt international : 6 juillet 2001 (06.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/09469 19 juillet 2000 (19.07.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR
LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES
CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris
Cedex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
LABRUNE, Philippe [FR/FR]; 28, boulevard Rabelais,
F-94100 Saint Maur (FR). **GARY, Daniel** [FR/FR]; 10,
allée de Belle Ile, Le Manet, F-78180 Montigny le Breton-
neux (FR). **SABATER, Bertrand** [FR/FR]; 34, chemin
des Gravières, F-91190 Gif sur Yvette (FR). **ZHDANOK,**
Serguei [BY/BY]; ul. Russianova 25 kv.2, Minsk, 220140
(BY).

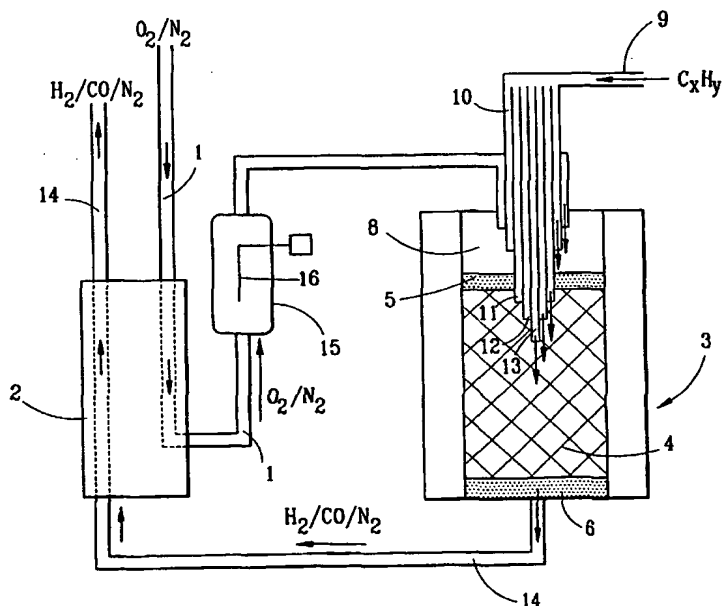
(74) Mandataires : **MELLUL-BENDELAC, Sylvie** etc.;
L'Air Liquide, SA, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex
07 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING A GAS MIXTURE CONTAINING HYDROGEN AND CO BY STAGED
OXIDATION OF A HYDROCARBON

(54) Titre : PROCÉDE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION D'UN MÉLANGE GAZEUX CONTENANT DE L'HYDROGENE
ET DU CO PAR OXYDATION ETAGÉE D'UN HYDROCARBURE



(57) Abstract: The invention concerns a method and an installation for producing a gas mixture containing hydrogen and CO by oxidation of a gaseous hydrocarbon with an oxygenated medium, which consists in introducing said gaseous hydrocarbon and said oxygenated medium in a reactor containing a catalytic bed. Said hydrocarbon is introduced partly upstream of said catalytic bed, and the rest, in said catalytic bed in at least one level located inside the catalytic bed.

[Suite sur la page suivante]

WO 02/06154 A1



LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

- (84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrége :** Procédé et installation de production d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène et du CO par oxydation d'un hydrocarbure gazeux par un milieu oxygéné, selon lequel on introduit ledit hydrocarbure gazeux et ledit milieu oxygéné dans un réacteur renfermant un lit catalytique. On introduit ledit hydrocarbure pour partie en amont dudit lit catalytique et, pour le restant, au sein dudit lit catalytique en au moins un niveau situé à l'intérieur dudit lit catalytique.

Procédé et dispositif de production d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène et du CO par oxydation étagée d'un hydrocarbure.

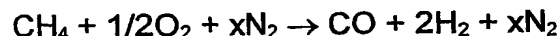
L'invention concerne le domaine de la production d'atmosphères réductrices comportant de l'hydrogène et du CO telles H₂/CO ou H₂/CO/N₂,
5 telles qu'obtenues par oxydation d'un hydrocarbure gazeux.

Les atmosphères protectrices constituées d'un mélange réducteur H₂/CO ou H₂/CO/N₂ sont couramment utilisées dans l'industrie métallurgique pour diverses opérations de traitement des métaux telles que : le recuit, le revenu, la chauffe avant trempe, le recuit décarburant, le brasage ou encore le frittage.

10 Ces atmosphères doivent être strictement contrôlées au niveau de leurs teneurs en eau et en CO₂ afin de protéger les pièces contre l'oxydation.

Des exemples d'applications sont donnés dans le brevet EP-A-482 992 .

Le mélange H₂/CO ou H₂/CO/N₂ est avantageusement obtenu par une oxydation partielle de méthane (ou d'un autre hydrocarbure gazeux) par un milieu oxygéné sur un lit catalytique contenu dans un réacteur, et dans le
15 rapport stœchiométrique de 1 mole de méthane pour 1/2 mole d'oxygène suivant la réaction globale (lorsque le milieu oxygéné est un mélange d'oxygène et d'azote tel que l'air) :

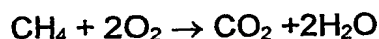


20 Si l'atmosphère obtenue est trop riche en CO et H₂ pour l'usage qui doit en être fait, une dilution par un apport d'azote supplémentaire peut être pratiquée.

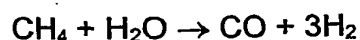
Ce type de réacteur peut être utilisé également pour la production d'hydrogène, après séparation avec le CO. Il est aussi possible d'ajouter un
25 réacteur de gaz à l'eau en sortie pour convertir le monoxyde de carbone en CO₂ et H₂.

Le mécanisme réactionnel généralement admis peut être schématisé en deux réactions globales ayant lieu essentiellement dans deux zones successives du réacteur :

30 - une zone exothermique où a lieu la réaction exothermique :



- une zone endothermique où ont lieu les réactions endothermiques de reformage :



35 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$

Il est également connu de réaliser un préchauffage du milieu oxygéné à une température de l'ordre de 500°C avant son entrée dans le réacteur, par échange de chaleur avec les gaz sortant du réacteur avant leur envoi sur leur lieu d'utilisation. Mais ce préchauffage seul est insuffisant, et doit
5 être complété par un apport de calories, effectué à l'intérieur du réacteur. Le catalyseur généralement utilisé dans ce réacteur est à base de Ni, ou encore Pt, Rh, Pd ou d'un autre métal noble, déposé sur un support poreux en silice ou en alumine.

Les réacteurs présentant une zone endothermique, il est
10 nécessaire de les équiper d'un dispositif de chauffage annexe par brûleurs ou résistances électriques et/ou de réaliser un fort préchauffage d'au moins le milieu oxygéné. C'est ainsi que l'on peut atteindre un niveau de température tel que les réactions de reformage endothermiques se déroulent à une vitesse suffisante pour que la température de sortie du mélange H_2/CO soit
15 suffisamment élevée pour l'obtention d'une faible quantité résiduelle du CO_2 et H_2O . D'autre part, la température radiale à l'intérieur du lit catalytique du réacteur doit être la plus homogène possible afin d'éviter la présence de zones plus froides que souhaité, qui conduiraient fatalement à l'augmentation de la teneur en H_2O et CO_2 dans les gaz produits.

Habituellement, l'injection de l'hydrocarbure dans le réacteur est
20 réalisée en un seul point de celui-ci, en amont du lit catalytique, dans un espace qui constitue une chambre où les espèces gazeuses se mélangent. Il peut être avantageux de réaliser les injections d'hydrocarbure et du milieu oxygéné de manière concentrique pour former un brûleur, à condition de protéger la partie
25 supérieure du lit catalytique par un milieu isolant réfractaire qui arrête la flamme du brûleur.

Un inconvénient de ce type de réacteur est le risque que la combustion de l'hydrocarbure s'effectue de manière incomplète et aboutisse à la formation de suies. Or, cette formation de suies est très dommageable pour
30 les performances du lit catalytique, dont les pores sont progressivement bouchés. Et, de manière générale, la formation de suies provoque un encrassement progressif des conduites de l'installation, qu'il faut donc arrêter et nettoyer périodiquement.

Le but de l'invention est de proposer un procédé de conduite d'un
35 réacteur de formation d'une atmosphère CO/H_2 ou $CO/H_2/N_2$ par oxydation d'un

hydrocarbure sur un lit catalytique dans lequel on évite de manière fiable la formation de suies, ainsi qu'un réacteur pour la mise en œuvre de ce procédé.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de production d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène et du CO par oxydation d'un hydrocarbure gazeux par un milieu oxygéné, selon lequel on introduit ledit hydrocarbure gazeux et ledit milieu oxygéné dans un réacteur renfermant un lit catalytique, et caractérisé en ce l'on réalise la combustion du mélange hydrocarbure/oxygène de façon étagée à l'intérieur du réacteur.

Selon un des modes de réalisation de l'invention, on réalise la combustion du mélange hydrocarbure/oxygène de façon étagée par le fait que l'on introduit ledit hydrocarbure pour partie en amont dudit lit catalytique et, pour le restant, au sein dudit lit catalytique en au moins un niveau situé à l'intérieur dudit lit catalytique.

Avantageusement le rapport stœchiométrique O_2 /hydrocarbure mis en œuvre à chaque étage est supérieur à 0,5.

L'invention a également pour objet une installation de production d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène et du CO par oxydation d'un hydrocarbure gazeux par un milieu oxygéné, introduits dans un réacteur comportant un lit catalytique, caractérisée en ce qu'elle comporte des moyens pour injecter ledit hydrocarbure de façon étagée à l'intérieur du réacteur.

Selon une des mises en œuvre de l'invention, lesdits moyens pour injecter ledit hydrocarbure permettent son injection pour partie à l'entrée dudit réacteur en amont du lit catalytique et, pour le restant, à au moins un niveau situé à l'intérieur dudit lit catalytique.

Les moyens pour injecter ledit hydrocarbure à l'entrée dudit réacteur peuvent être disposés concentriquement aux moyens pour injecter ledit milieu oxygéné dans ledit réacteur.

L'installation comporte alors préférentiellement une couche de matériau inerte disposée sur la surface supérieure du lit catalytique.

L'installation peut comporter des moyens pour préchauffer ledit milieu oxygéné avant son entrée dans le réacteur, au moins certains desdits moyens fonctionnant de manière thermiquement indépendante du restant de l'installation.

Elle peut aussi comporter des moyens de préchauffage de l'hydrocarbure avant son entrée dans le réacteur.

Comme on l'aura compris, selon l'invention on réalise la combustion du mélange hydrocarbure/oxygène de façon étagée par le fait que l'on introduit l'hydrocarbure sur différents niveaux (profondeurs) à l'intérieur du réacteur.

Avantageusement, on ne réalise dans la partie supérieure du réacteur, en amont du lit catalytique, l'injection que d'une fraction de l'hydrocarbure, le restant étant injecté au sein du lit catalytique lui-même, à un ou plusieurs niveaux (profondeurs) à l'intérieur de celui-ci. De cette manière, on s'assure que l'ensemble de l'hydrocarbure injecté à un niveau donné sera brûlé intégralement, sans que ne se produisent significativement les réactions parasites qui forment les suies.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, donnée en référence aux figures annexées :

- la figure 1 qui montre schématiquement vu en coupe un premier exemple d'installation de production d'un mélange H_2/CO ou $H_2/CO/N_2$ selon l'invention ;

- la figure 2 qui montre similairement un deuxième exemple d'une telle installation selon l'invention.

L'installation représentée sur la figure 1 comporte de manière connue une conduite 1 de transport d'un milieu gazeux oxygéné, par exemple un mélange oxygène/azote tel que de l'air comprimé et débarrassé de ses impuretés (CO_2 , vapeur d'eau, composés soufrés notamment). Ce mélange O_2/N_2 est préchauffé à l'intérieur d'un échangeur de chaleur 2, puis est introduit dans un réacteur 3 comportant un lit catalytique 4. Celui-ci est, habituellement, formé par des billes de silice ou d'alumine revêtues extérieurement par du nickel ou encore par un métal précieux tel que le platine, le rhodium, le palladium.... Le lit catalytique 4 est enserré entre une couche supérieure 5 et une couche inférieure 6 composées d'un matériau inerte perméable, tel que de la silice ou de l'alumine en billes. Le réacteur 3 comporte à sa périphérie des moyens de chauffage tels que des résistances électriques 7 qui réchauffent le lit catalytique 4 et les gaz qui le traversent de manière à ce que les réactions endothermiques de reformage citées plus haut y soient suffisamment poussées. Dans la partie supérieure du réacteur 3, en amont de la couche supérieure 5 de matériau inerte sur le parcours des gaz, se trouve un espace vide 8 formant une chambre de mélange pour les différents gaz introduits dans le réacteur 3.

L'installation comporte également une conduite 9 d'amenée d'un hydrocarbure gazeux C_xH_y tel que du méthane, ou d'un mélange de tels hydrocarbures. Selon l'invention, cette conduite 9 est scindée en plusieurs sous-conduites 10, 11, 12, 13 dans lesquelles l'admission de l'hydrocarbure est commandée et réglée par un ensemble de vannes non représentées. La première sous-conduite 10 introduit une proportion donnée de l'hydrocarbure C_xH_y dans la chambre de mélange 8.

Comme il est connu, la première sous-conduite 10 peut être concentrique à la conduite 1 d'introduction du mélange O_2/N_2 de manière à former un brûleur dont la flamme est arrêtée par la couche supérieure 5 de matériau inerte. Cette couche 5 protège le lit catalytique 4 d'une dégradation qui serait provoquée par un contact direct avec la flamme ou avec son rayonnement. Les autres sous-conduites 11, 12, 13 introduisent chacune une fraction de l'hydrocarbure restant, à un niveau donné du lit catalytique 4. On réalise ainsi non plus la totalité de l'injection de l'hydrocarbure dans la chambre de mélange 8 (où, comme on l'a dit, il y aurait un risque de combustion incomplète de l'hydrocarbure), mais une injection « étagée » de cet hydrocarbure répartie sur la hauteur du réacteur 3.

Pour plus de clarté, on a représenté sur la figure 1 des conduites 10, 11, 12, 13 décalées radialement mais il serait préférable que toutes les injections gazeuses dans le réacteur 3 s'effectuent dans son axe vertical, afin d'obtenir une température aussi homogène radialement que possible à un niveau donné du réacteur 3.

Cette injection étagée de l'hydrocarbure permet de limiter le risque de combustion incomplète, donc la formation de suies. On peut ainsi proposer, par exemple, de réaliser l'injection de 10% de la quantité totale d'hydrocarbure à l'entrée du générateur 3 par la première sous-conduite 9, et de 30% de cette quantité à chacun des trois autres niveaux d'injection, situés respectivement à 10, 20 et 30 cm de la surface supérieure du lit catalytique 4 lorsque celui-ci a une hauteur totale de 80 cm. Ce mode d'injection a en outre l'avantage de prolonger la zone du lit catalytique 4 où se produit un dégagement de chaleur, ce qui est favorable à l'établissement régulier des réactions endothermiques de reformage sur au moins la plus grande partie de la hauteur du lit catalytique 4. On peut ainsi réduire les teneurs en CO_2 et vapeur d'eau du mélange gazeux produit. Au total, on peut obtenir une température de sortie des gaz plus élevée

de quelques dizaines de degrés que dans le cas où on a un point d'injection unique de l'hydrocarbure à l'entrée du générateur 3. D'autre part, on évite les fortes surchauffes du générateur 3, localisées au voisinage du point d'injection unique de l'hydrocarbure, qui peuvent dégrader rapidement à leur niveau le lit catalytique 4 et les parois du générateur 3.

Comme il est connu, le mélange $H_2/CO/N_2$ produit par le réacteur 3 en sort par une conduite 14 qui en assure le transport jusqu'à son lieu d'utilisation. Dans l'exemple représenté, cette conduite 14 traverse l'échangeur de chaleur 2 pour que le mélange $H_2/CO/N_2$ contribue au préchauffage du mélange O_2/N_2 circulant dans la conduite 1.

L'injection étagée de l'hydrocarbure, en répartissant la réaction exothermique sur une grande partie de la hauteur du lit catalytique 4, au lieu de la concentrer dans sa partie supérieure, peut même contribuer à rendre inutile l'installation de chauffage 7 si, par ailleurs, on préchauffe le mélange O_2/N_2 à une valeur suffisamment élevée de l'ordre de $550^\circ C$ ou davantage. Ce préchauffage peut être réalisé à l'aide de l'échangeur 2 uniquement, ou également à l'aide d'un dispositif supplémentaire inséré sur la conduite 1 entre l'échangeur 2 et le réacteur 3.

Ce dispositif supplémentaire de chauffage du milieu oxygéné peut être constitué, comme représenté sur la figure 2, par une chambre 15 disposée sur la conduite 1 entre l'échangeur 2 et le réacteur 3, à l'intérieur de laquelle on place une résistance électrique 16. Celle-ci communique au milieu oxygéné les quelques dizaines ou quelques centaines de degrés qui sont nécessaires pour se passer d'un dispositif de chauffage intégré au réacteur 3, ou au moins pour limiter sa puissance et/ou l'étendue de sa zone d'action. Un tel dispositif supplémentaire a l'avantage d'être thermiquement indépendant des autres organes de l'installation, et peut être réglé de manière souple sans perturber le fonctionnement du restant de l'installation.

Dans le même but, on peut également pratiquer un préchauffage de l'hydrocarbure avant son entrée dans le réacteur 3, à condition que ce préchauffage ne conduise pas à un craquage prématuré de l'hydrocarbure. Ce préchauffage peut, avantageusement, être réalisé en accolant une portion de la conduite 9 à l'échangeur 2 et/ou au dispositif de préchauffage indépendant 15.

Si on n'utilise pas de dispositif de réchauffage intégré au réacteur 3 ou si on n'utilise qu'un dispositif de réchauffage très localisé ou peu puissant,

on évite ainsi l'établissement de forts gradients thermiques radiaux dans le lit catalytique 4. Ils pourraient conduire soit à une dégradation rapide du catalyseur à la périphérie du lit 4, soit à une température insuffisante dans la région centrale dudit lit 4. Dans tous les cas, le lissage des gradients thermiques radiaux facilite l'exploitation optimale du lit catalytique 4 et permet d'obtenir de moindres teneurs en CO_2 , H_2O et en hydrocarbure non brûlé dans le mélange gazeux produit par l'installation. De plus, la carcasse interne du réacteur 3 subit de moindres sollicitations thermiques que lorsqu'un dispositif de chauffage 7 puissant doit être utilisé.

Il va de soi que l'invention est applicable à l'utilisation de tout milieu oxygéné et de tout hydrocarbure susceptibles de conduire à la formation de l'atmosphère souhaitée. Le milieu oxygéné peut être non seulement de l'air, mais tout mélange O_2/N_2 (par exemple un mélange gazeux contenant 35 à 40% d'oxygène et 60 à 65% d'azote prélevé initialement à l'état liquide en pied d'un appareil de production d'azote cryogénique), ou oxygène/argon, voire de l'oxygène pur. L'hydrocarbure peut être non seulement du gaz naturel, mais par exemple du propane, du butane, du GPL.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène et du CO par oxydation d'un hydrocarbure gazeux par un milieu oxygéné, selon lequel on introduit ledit hydrocarbure gazeux et ledit milieu oxygéné dans un réacteur renfermant un lit catalytique, caractérisé en ce l'on réalise la combustion du mélange hydrocarbure/oxygène de façon étagée à l'intérieur du réacteur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on réalise la combustion du mélange hydrocarbure/oxygène de façon étagée par le fait que l'on introduit ledit hydrocarbure dans le réacteur pour partie en amont dudit lit catalytique et, pour le restant, au sein dudit lit catalytique en au moins un niveau situé à l'intérieur dudit lit catalytique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport stoechiométrique oxygène/hydrocarbure mis en œuvre à chaque étage est supérieur à 0,5.

4. Installation de production d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène et du CO par oxydation d'un hydrocarbure gazeux par un milieu oxygéné, introduits dans un réacteur (3) comportant un lit catalytique (4), caractérisée en ce qu'elle comporte des moyens (10, 11, 12, 13) pour injecter ledit hydrocarbure de façon étagée à l'intérieur du réacteur.

5. Installation selon la revendication 4, caractérisée en ce que lesdits moyens pour injecter ledit hydrocarbure permettent son injection pour partie à l'entrée dudit réacteur (3) en amont du lit catalytique (4) et, pour le restant, à au moins un niveau situé à l'intérieur dudit lit catalytique (4).

6. Installation selon la revendication 5, caractérisée en ce que les moyens (10) pour injecter ledit hydrocarbure à l'entrée dudit réacteur (3) sont disposés concentriquement aux moyens pour injecter ledit milieu oxygéné dans ledit réacteur (3).

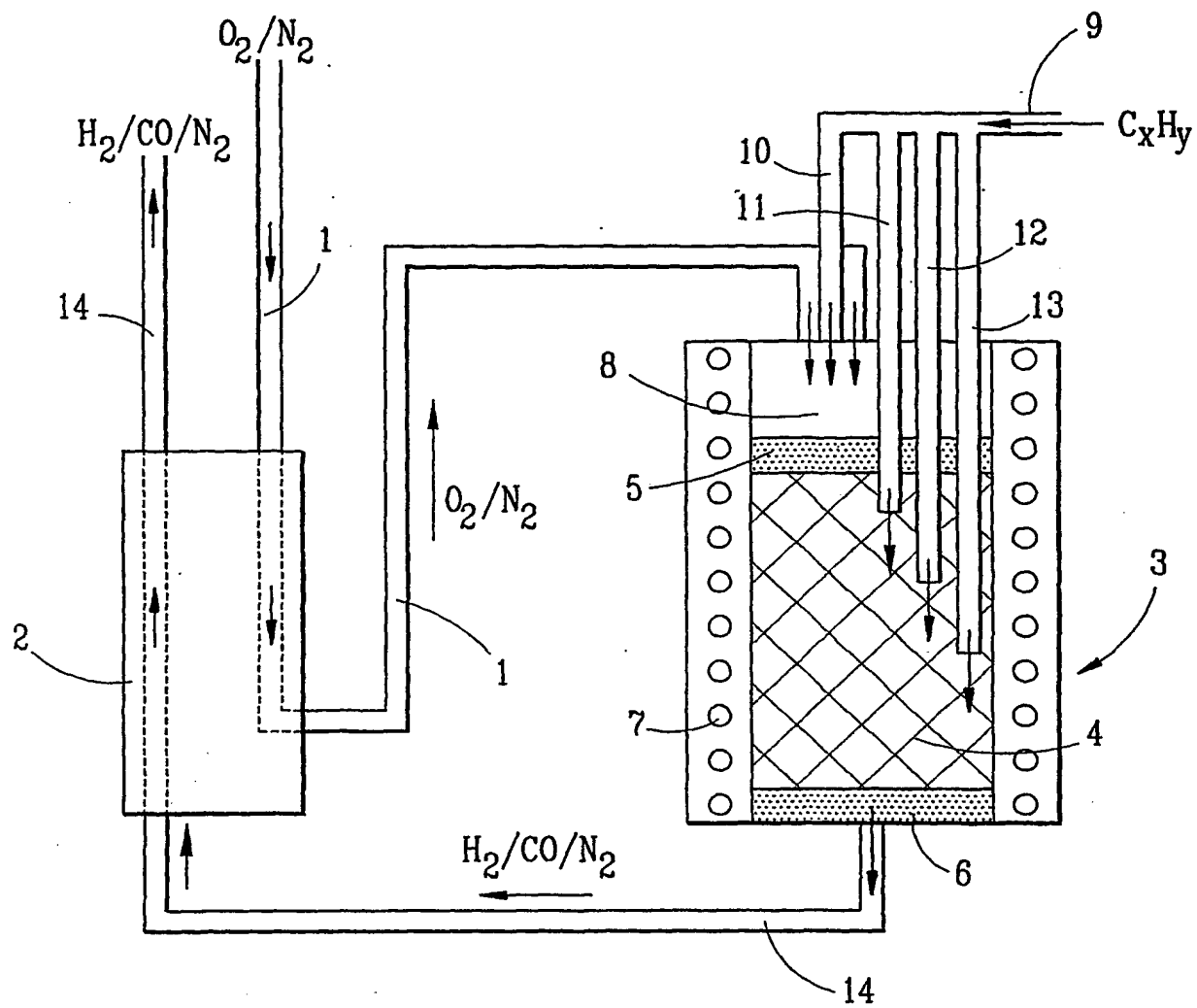
7. Installation selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce qu'elle comporte une couche (5) de matériau inerte disposée sur la surface supérieure du lit catalytique (4).

8. Installation selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce qu'elle comporte des moyens (2, 15, 16) pour préchauffer ledit milieu oxygéné avant son entrée dans le réacteur (3), au moins certains (15, 16)

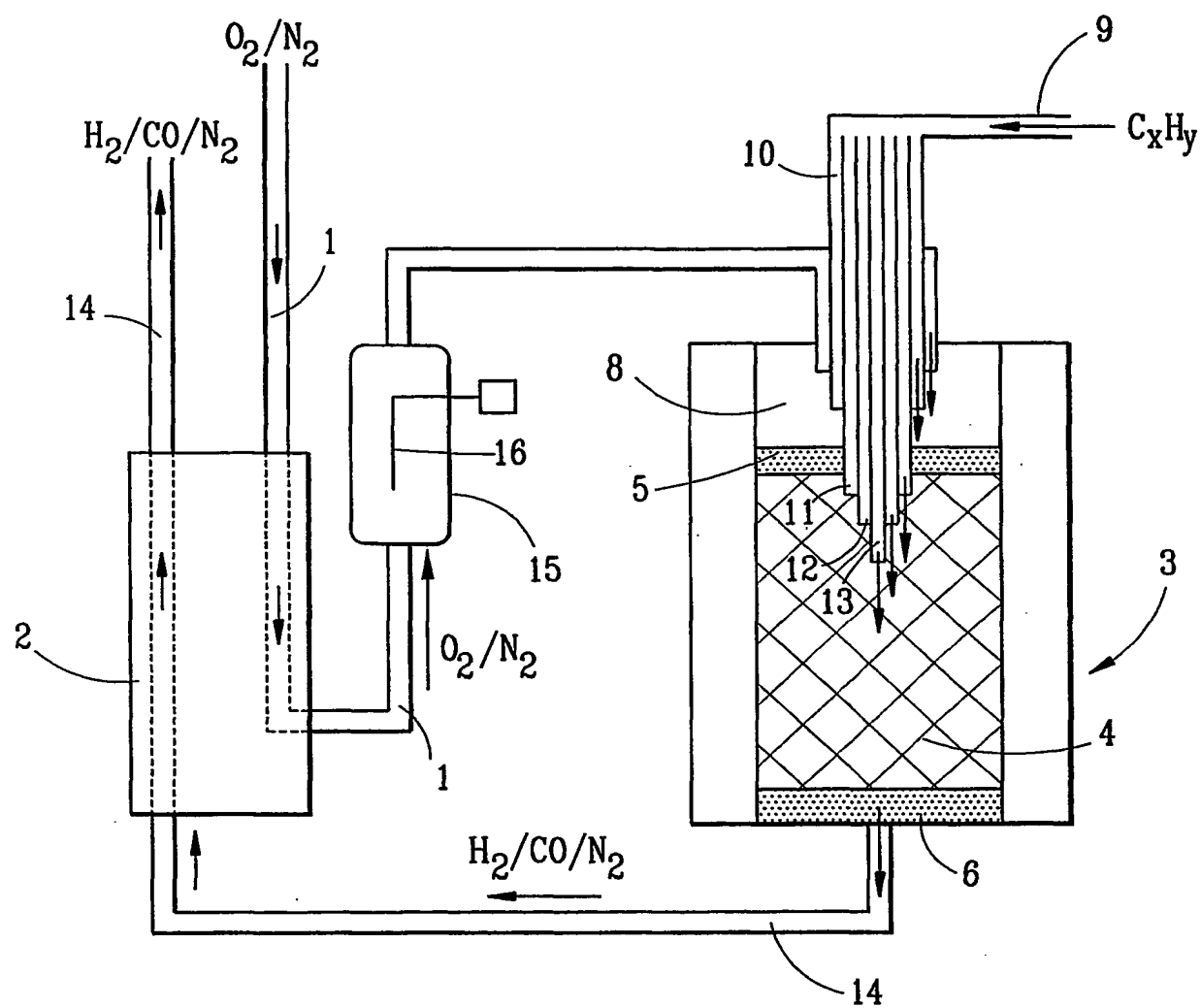
desdits moyens fonctionnant de manière thermiquement indépendante du restant de l'installation.

9. Installation selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisée en ce qu'elle comporte des moyens de préchauffage de l'hydrocarbure avant son
5 entrée dans le réacteur (3).

1/2

FIG. 1

2/2

FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/FR 01/02184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 503 482 A (KELLOGG M W CO) 16 September 1992 (1992-09-16) claim 1	1
A	EP 0 272 986 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 29 June 1988 (1988-06-29) column 2, line 41 - line 59	1
A	GB 2 274 284 A (SNAM PROGETTI) 20 July 1994 (1994-07-20) claim 1	1
A	EP 0 842 894 A (TOPSOE HALDOR AS) 20 May 1998 (1998-05-20) claim 1	1
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 November 2001

Date of mailing of the international search report

09/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/FR 01/02184

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 399 137 A (BRITISH PETROLEUM CO) 25 June 1975 (1975-06-25) page 2, line 12 - line 108 -----	1
A	EP 0 784 188 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 16 July 1997 (1997-07-16) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/FR 01/02184

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0503482	A	16-09-1992	US 5122299 A	16-06-1992
			AU 640599 B2	26-08-1993
			AU 1147992 A	17-09-1992
			BR 9200858 A	17-11-1992
			CA 2061977 A1	15-09-1992
			DE 69200267 D1	01-09-1994
			DE 69200267 T2	03-11-1994
			EP 0503482 A1	16-09-1992
			ES 2057936 T3	16-10-1994
			JP 5085701 A	06-04-1993
			KR 201886 B1	15-06-1999
			MX 9201101 A1	01-09-1992
			NO 921001 A	15-09-1992
EP 0272986	A	29-06-1988	FR 2608581 A1	24-06-1988
			CA 1314709 A1	23-03-1993
			CN 87108363 A ,B	06-07-1988
			DE 3780600 D1	27-08-1992
			DE 3780600 T2	18-02-1993
			EP 0272986 A1	29-06-1988
			FI 875579 A ,B,	19-06-1988
			IN 170532 A1	11-04-1992
			JP 1815980 C	18-01-1994
			JP 5024845 B	09-04-1993
			JP 63182201 A	27-07-1988
			NO 178491 B	02-01-1996
			SU 1634127 A3	07-03-1991
			US 5087270 A	11-02-1992
			ZA 8709507 A	30-11-1988
GB 2274284	A	20-07-1994	IT 1256227 B	29-11-1995
			CA 2112519 A1	24-06-1994
			CN 1089232 A	13-07-1994
			NO 934736 A	24-06-1994
EP 0842894	A	20-05-1998	AT 199366 T	15-03-2001
			CN 1185416 A	24-06-1998
			DE 69704147 D1	05-04-2001
			DE 69704147 T2	16-08-2001
			EP 0842894 A1	20-05-1998
			ES 2157512 T3	16-08-2001
			JP 10245201 A	14-09-1998
GB 1399137	A	25-06-1975	AU 485072 B	24-04-1975
			DE 2352438 A1	24-04-1975
			FR 2249030 A1	23-05-1975
			JP 50075590 A	20-06-1975
			LU 68795 A1	20-08-1975
			AU 6169073 A	24-04-1975
EP 0784188	A	16-07-1997	FR 2743511 A1	18-07-1997
			EP 0784188 A1	16-07-1997
			JP 9196306 A	29-07-1997
			US 5823761 A	20-10-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No

PC1/FR 01/02184

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C01B3/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 503 482 A (KELLOGG M W CO) 16 septembre 1992 (1992-09-16) revendication 1	1
A	EP 0 272 986 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 29 juin 1988 (1988-06-29) colonne 2, ligne 41 - ligne 59	1
A	GB 2 274 284 A (SNAM PROGETTI) 20 juillet 1994 (1994-07-20) revendication 1	1
A	EP 0 842 894 A (TOPSOE HALDOR AS) 20 mai 1998 (1998-05-20) revendication 1	1
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Clement, J-P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den ... Internationale No

PC1/IR 01/02184

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-----------	--	-------------------------------

A	GB 1 399 137 A (BRITISH PETROLEUM CO) 25 juin 1975 (1975-06-25) page 2, ligne 12 - ligne 108 -----	1
A	EP 0 784 188 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 16 juillet 1997 (1997-07-16) revendication 1 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs membres de familles de brevets

Den Internationale No

PC1/rR 01/02184

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0503482	A	16-09-1992	US 5122299 A	16-06-1992
			AU 640599 B2	26-08-1993
			AU 1147992 A	17-09-1992
			BR 9200858 A	17-11-1992
			CA 2061977 A1	15-09-1992
			DE 69200267 D1	01-09-1994
			DE 69200267 T2	03-11-1994
			EP 0503482 A1	16-09-1992
			ES 2057936 T3	16-10-1994
			JP 5085701 A	06-04-1993
			KR 201886 B1	15-06-1999
			MX 9201101 A1	01-09-1992
			NO 921001 A	15-09-1992
EP 0272986	A	29-06-1988	FR 2608581 A1	24-06-1988
			CA 1314709 A1	23-03-1993
			CN 87108363 A , B	06-07-1988
			DE 3780600 D1	27-08-1992
			DE 3780600 T2	18-02-1993
			EP 0272986 A1	29-06-1988
			FI 875579 A , B,	19-06-1988
			IN 170532 A1	11-04-1992
			JP 1815980 C	18-01-1994
			JP 5024845 B	09-04-1993
			JP 63182201 A	27-07-1988
			NO 178491 B	02-01-1996
			SU 1634127 A3	07-03-1991
			US 5087270 A	11-02-1992
			ZA 8709507 A	30-11-1988
GB 2274284	A	20-07-1994	IT 1256227 B	29-11-1995
			CA 2112519 A1	24-06-1994
			CN 1089232 A	13-07-1994
			NO 934736 A	24-06-1994
EP 0842894	A	20-05-1998	AT 199366 T	15-03-2001
			CN 1185416 A	24-06-1998
			DE 69704147 D1	05-04-2001
			DE 69704147 T2	16-08-2001
			EP 0842894 A1	20-05-1998
			ES 2157512 T3	16-08-2001
			JP 10245201 A	14-09-1998
GB 1399137	A	25-06-1975	AU 485072 B	24-04-1975
			DE 2352438 A1	24-04-1975
			FR 2249030 A1	23-05-1975
			JP 50075590 A	20-06-1975
			LU 68795 A1	20-08-1975
			AU 6169073 A	24-04-1975
EP 0784188	A	16-07-1997	FR 2743511 A1	18-07-1997
			EP 0784188 A1	16-07-1997
			JP 9196306 A	29-07-1997
			US 5823761 A	20-10-1998

